

特集

最近のエマルジョン技術の進歩

O/W 型高分子乳化剤の機能と応用

田村 博明

Abstract : Acrylate alkyl methacrylate copolymer (PEMULEN) is a multi-functional polymeric emulsifier. Low levels of PEMULEN can emulsify almost the all cosmetic oils by forming gel structure. And the cosmetics emulsified by PEMULEN are very stable and water-resistant. Functions and applications are introduced in this paper.

Key words : polymer, emulsifier, acrylate alkyl methacrylate copolymer, cosmetic.

1. はじめに

化粧品、とくにエマルジョンは、基本的に油と水から構成されている。この油と水は、互いに混ざり合わない成分であるために、その仲立ちとして界面活性剤が使用されてきた。界面活性剤は、油と水の界面張力を減少させ、O/Wエマルジョンであれば水中に油をできるだけ微小液滴として分散（乳化）させる機能を有する物質である。さらに、界面活性剤は、油と水の界面に吸着膜を形成することによって、微小液滴の合一を防止し、長期間エマルジョンを安定化する。この目的を達成するために、界面張力低下能や界面膜の形成力のより高い乳化剤の開発が盛んに行われてきた。

しかしながら、近年の乳化技術の進歩や、人体や環境への配慮などから、乳化剤に求められる性能も様変わりしつつある。つまり、理想的な乳化剤は、必ずしも界面活性の高いものではなく、つぎのような条件を備えているものと考えられる。

- (1) 非常に少量で、安定なエマルジョンが調製できる。
- (2) 汎用性が高い。たとえば、油の種類を問わず、乳化ができるなど。
- (3) 使いやすい。たとえば、調製が簡便であるなど。
- (4) 人体に対して刺激が少なく、環境にもやさしい。
- (5) 乳化剤そのものの皮膚や毛髪への塗布感がほとんどなく、化粧品の使用感に影響を及ぼさない。たとえば、従来の親油性界面活性剤の多くは油っぽい感触を示すため、化粧品の油性感を強めてしまっている。

このような理想的な条件をかなえるための手段のひとつとして、高分子乳化剤の利用が考えられる。高分子乳化剤は、一般的に界面張力低下能やミセル形成能の低いものが多い。しかしながら、その大きな分子構造中に油を抱き込み、安定なエマルジョンを形成する。低分子量の界面活性剤とは異なる乳化機構のために、使用量が少なかったり、比較的広範囲の油を乳化することができたりする。また、皮膚に対する作用が温和であったり、化粧品の塗布時の使用感に対する影響が低分子界面活性剤よりも小さいものが多い。

ここでは、代表的な高分子乳化剤であり、近年その利用例が増加している「アクリル酸・メタク



"Functions and applications of O/W type polymeric emulsifier."

Hiroaki Tamura (Nikko Chemicals Co., Ltd., 日光ケミカルズ株式会社企画開発部—103-0002 東京都中央区日本橋馬喰町1-4-8)

1983年東京理科大学理学部化学科卒業、同年日光ケミカルズ㈱に入社、現在同社企画部企画開発グループチーフ

リル酸アルキル (C10~30) 共重合体 (PEMULEN)』について、機能と応用を紹介する。

2. 乳化剤としての高分子の利用状況

食品分野では、古くからアラビアガム、アラビノガラクトン、カゼインなどで代表される天然系高分子が、乳化剤や乳化安定剤として使用されてきている。工業分野では、アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、ビニルピリジン共重合体、ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリアクリルアミド、アルキルフェノールホルムアルデヒド縮合物の酸化エチレン付加物など、非常に多種類の合成系高分子が、乳化製品に利用されている。

しかしながら、化粧品分野における高分子乳化剤の種類は、許認可、乳化性能、使用感などの制約から、それほど多くないのが現状である。その中で、比較的汎用性の高いものとしては、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシアルキレンポリシロキサン共重合体、アクリル酸・メタクリル酸アルキル (C10~30) 共重合体 (PEMULEN) などがあげられる。

最近では、高分子乳化剤のもつ機能が見直され、開発が始められているようである。表1に、1992年 (平成4年) 以降の出願特許から、当社で検索した結果を示す。

3. PEMULENの機能

PEMULEN は、大きな親水基 (アクリル酸部分) と小さな親油基 (メタクリル酸アルキル部分) をもつ O/V 型高分子乳化剤である。図1に示すように、PEMULEN の親油基部分が油/水界面に吸着し、親水基部分が水に膨潤して油滴の周囲に水和ゲル相を形成することによって、さまざまな種類、量の油を安定に分散 (乳化) する。

一般に界面活性剤で安定な O/V エマルションを作るためには、界面活性剤が水/油界面に吸着し液相を形成することが必要であり、そのために油相の極性に応じて界面活性剤の親水性/親油性のバランス (HLB) を注意深く調整しなければならない。さらに、HLB を調整した場合でも、

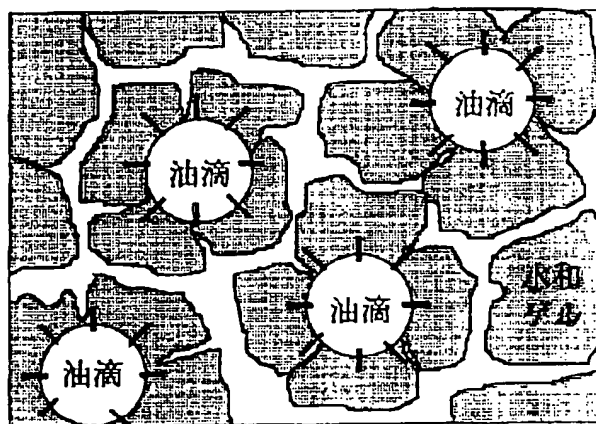


図1 PEMULENの乳化機構

表1 化粧品分野における高分子乳化剤

特許番号	特許名称
特開平 7-100356	両性高分子と高級脂肪酸とから合成される新規複合体
特開平 8-252447	(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸 (塩) と、N-置換 (メタ) アクリルアミドとを共重合して得られる水溶性両親媒性高分子電解質
特開平 9-141079	(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸 (塩) と、(メタ) アクリレートとを共重合して得られる水溶性両親媒性高分子電解質
特開平 9-141080	(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸 (塩) と、(メタ) アクリレート、架橋剤とを共重合して得られる水溶性架橋型両親媒性高分子電解質
特開平 9-141081	(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸 (塩) と、N-置換 (メタ) アクリルアミド、架橋剤とを共重合して得られる水溶性架橋型両親媒性高分子電解質
特開平 10-53625	アクリル酸および/またはメタクリル酸、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル、架橋剤からなるアクリル酸系共重合体

油の構造の違いに応じて適切な乳化剤を選択しなければならない場合が多い。乳化剤の使用量は、安定なエマルションの形成のために、一般に2～5%程度必要となる。

一方、PEMULEN の分子は、構造中の親油性部分を油滴中に“くい”のように食い込ませながら油滴の周囲に吸着する一方で、親水性部分は膨潤して水和ゲルを形成する。そのため、エマルション中の油滴は、その周囲に形成される非常に大きな降伏値をもつ水和ゲルによって安定に保持される。このような乳化機構であるため、PEMULEN の使用量は、水和ゲルを形成するために必要な量でよく、通常0.3%程度で油を多量に含有する非常に安定な O/V エマルションを調製できる (図2, 3 参照)。

そのほか従来の低分子界面活性剤にはない、つぎのような特徴をもっている。

- ・さまざまな種類の油をその要求 HLB に関わらず乳化できる。つまり、液状の高級アルコールや脂肪酸から、シリコンやフッ素油などまで乳化可能である。
- ・油相成分が液状であれば乳化時に加熱の必要がなく、しかも通常のバドル撹拌だけで簡単に製剤を調製できる。もちろん、油相成分の融点が高い場合には、加熱して乳化することもできる。
- ・粒径に関わらず、乳化安定性の高いエマルションを調製できる。
- ・適切な中和剤を選択することによって、エタノールや多価アルコールが多い処方でも調製できる (表2 参照)。
- ・高分子量であるため、皮膚や毛髪に対して低刺激性である。
- ・水と油との界面張力を低下させないため、塗布

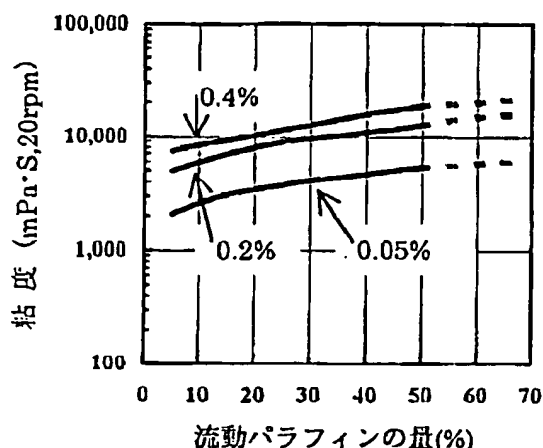


図2 PEMULEN TR-1 の乳化特性
(pH: 5.3~5.7, NaOH 中和)

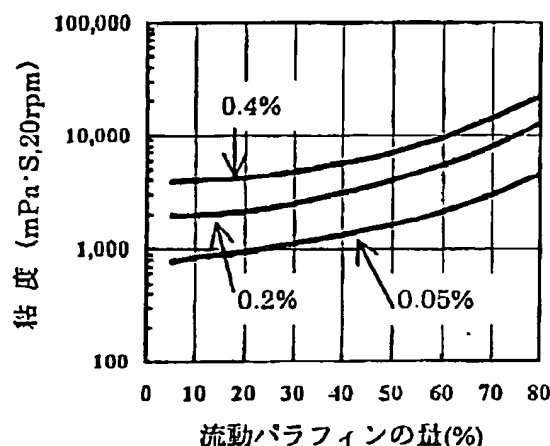


図3 PEMULEN TR-2 の乳化特性
(pH: 5.3~5.7, NaOH 中和)

表2 エタノールや多価アルコールの量に応じた適切な中和剤の例

エタノールや多価アルコールの量	適切な中和剤の例
10%程度まで	水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム, トリエタノールアミン, 塩基性アミノ酸, 水酸化アンモニウムなど
10~50%程度まで	(モノ, ジ, トリ) エタノールアミン, (モノ, ジ, トリ) イソプロパノールアミン, 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール, 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール, 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールなど
50%以上	モノエタノールアミン, モノイソプロパノールアミン, POE(n)アルキルアミンなど

後の油膜は水になじむことなく、ウォータープルーフ性を示す。

- ・界面活性が小さいため、エマルション中にリポソームを安定に配合できる。
- ・PEMULEN そのものの皮膚や毛髪への塗布感がほとんどないため、塗布時に処方中の成分の感触がそのまま使用感として現れる。このため、処方成分による製剤の使用感の調整が比較的容易である。

4. PEMULENの応用

PEMULEN は、その機能の多様性から、さまざまな O/W エマルション型化粧品に利用できるものと考えられる。具体的には、クリームや乳液などのフェイスケア製品をはじめ、ハンドケア製品、ヘアケア製品、ボディケア製品、サンスクリーン製剤、などがあげられる。いずれの製品も PEMULEN を乳化剤として使用することによって、さまざまな種類の油相成分を安定に配合でき、しかも調製された製剤の塗布感は油相の感触に極めて近く、塗布後は耐水性の被膜を形成する。また、ファンデーションと非常になじみのよいクレンジング製品が開発できる。これは、PEMULEN で調製されたエマルションは、油滴が分散状態で存在し、すみやかに放出されるためである。洗い流しタイプのクレンジング製品の処方化については、塗布後形成される油膜に自己乳化性を付与させるために、適当量の界面活性剤を配合するとよい。

しかしながら、PEMULEN も短所がないわけではなく、場合によってはつぎのような点が、処方化上の課題となっている。

- ・エマルション粒径が大きい場合、製剤の表面につやがなく外観上高級感に劣る。
- ・手のりが悪く、指ですくえない。また、皮膚上で流れ落ちてしまう。
- ・イオン性成分を添加すると製剤の粘度や安定性が低下する。
- ・酸性側や、アルカリ性側では比較的乳化しにくい。

これらの課題解消のために、すでに多くの検討がなされているが、そのポイントをつぎに紹介する。

(1) エマルション粒径の減少

単純に油滴をいかに小さくさせるかの問題である。そのひとつの手段として、ある種の界面活性物質を界面張力を減少させるための最少量 (0.1~0.3%程度) 添加することが効果的となる。界面活性物質としては、非イオン界面活性剤のほか、ペプチド、レシチンなどでも効果的である。また、ある程度強力な攪拌も、粒径を減少させる有効な手段である。ただし、ホモミキサーやコロイドミルの使用は、エマルションの安定化に寄与しているゲル構造を破壊させやすいので、注意して使用する必要がある。

(2) 手のりの改善

PEMULEN のゲルは、皮膚上の塩分によって縮んでしまうため、接触面の粘度が極度に減少し、手のりが悪くなったり、流れ落ちたりする。この解消のためには、非イオン性の高分子の併用による粘度の維持や、高級アルコールやモノグリセライドなどの液晶形成物質によるエマルション強度の向上などが効果的である。

国内輸出入:医薬品:化粧品原料:界面活性剤:石油化学製品:化学工業薬品一般



木村産業株式会社

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町4-9-2 Tel.03-3663-3551(代)

(3) イオン性成分の配合

PEMULEN のゲルは、イオン性成分により縮んでしまうため、エマルションの粘度や安定性が低下する原因となる。そのため、できればイオン性成分の添加は避けたいが、どうしても添加する必要がある場合には、できるだけ製造工程の最後に添加した方が、影響の少ない場合が多い。また、酸化チタンなどは表面を親油性に処理したものを使用し、あらかじめ油に分散した後、製造工程の最後の段階で配合する。

(4) 酸性側、アルカリ性側での乳化

PEMULEN は、中性領域 (pH5~9) で、もっとも乳化性能を発揮する。しかしながら、この pH 領域以外においても、水酸基を多く含む水溶性成分を10~20%配合することや、PEMULEN の使用量を多くすることによって安定なエマルションを調製できる。

5. まとめ

乳化剤は、水と油を均一に混合し、安定なエマルションを調製するためのいわば陰の立役者であった。しかしながら、近年の乳化技術の進歩や、人体や環境への配慮などから、乳化剤に求められる性能も様変わりしつつある。このような状況のもとで、従来の低分子界面活性剤に代わって、高分子乳化剤が脚光を浴びる日もそう遠くはないものと考えられる。ここで紹介した PEMULEN も近年その応用例が増加の一途をたどっており、化粧品用乳化剤の一角を占めてきている。さらに、今まで低分子界面活性剤では不可能と考えられていた特殊な処方も開発可能となってきている。しかしながら、すべての低分子界面活性剤に置き換えることはできず、化粧品の種類や性能に応じて PEMULEN と低分子界面活性剤を使い分けたり、併用したりすることが重要であろう。今後とも、化粧品を開発する上でのひとつの素材として、応用が進むことを期待する。

化粧品原料

基剤・動植物抽出物・生体関連物質・各種添加剤

株式会社 **三陽商会**

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3-6-9 アイ・ケイビル TEL 03(3663)2060(代表)